

Available online at www.sciencedirect.com**SciVerse ScienceDirect**

Procedia Engineering 27 (2012) 932 – 938

**Procedia
Engineering**www.elsevier.com/locate/procedia

2011 Chinese Materials Conference

Isothermal oxidation behavior of Ni-Al-Co-Cr-Mo-Ti alloy at 850 °C and 950 °C

Xudong Lu^{a,b}, Junbao Yang^{a,b}, Ming Yan^c, Cean Guo^a, Jie Wang^a, Shuwu Ma^{a,*}^aEquipment Engineering College, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China^bSchool of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110178, China^cNorth Huan Industry Greep Limited Corporation of Chian North Industries Groop, Qiqihaoer, 161046, China

Abstract

The oxidation behavior of a superalloy with the chemical composition (wt.%) of Al 5.5-Ti 2.6-Co 4.8-Mo 3.9-W 5.0-Cr 11.0-Ni bal at 850 °C and 950 °C in air has been investigated. The kinetics curves of the oxidation were measured by thermal gravimetric analysis (TGA), and the microstructure and the elements distribution in the different regions of the specimens after oxidation were analysed by XRD and SEM/EDAX. The experimental results showed that the oxidation rate in the primary stage was high, then the mass gaining rate decreased gradually with the oxidation time, and the oxidation kinetics obeys parabolic law. A small amount of oxide scale spallation happened during the oxidation at 950 °C. The analysis of the specimens after oxidized at 950 °C revealed that three oxide layers formed, including the outer layer consisting of TiO₂ and CrTiO₃, the middle layer consisting of Cr₂O₃, Ni(Cr₂O₄) and TiO₂ phases, and internal oxidizing layers identified as Al₂O₃ phase

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society Open access under [CC BY-NC-ND license](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Keywords: Ni-based superalloy; high temperature oxidation; oxidizing kinetics; internal oxidation

Ni-Al-Co-Cr-Mo-Ti 合金在 850 °C 和 950 °C 的氧化行为

卢旭东^{a,b}, 杨君宝^{a,b}, 阎明^c, 郭策安^a, 王杰^a, 马树武^a^a 沈阳理工大学装备工程学院, 沈阳 110159 中国^b 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 沈阳 110178 中国^c 中国兵器工业集团 北方华安工业集团有限公司, 黑龙江 齐齐哈尔 161046

* Corresponding author. Tel.: +86-24-24681245.

E-mail address: lxid_8181@163.com.

摘要

研究了一种成分(wt.%)为 Al 5.5-Ti 2.6-Co 4.8-Mo 3.9-W 5.0-Cr 11.0-Ni 余量的镍基合金在 850 °C 和 950 °C 的高温氧化行为。用热重分析法测定了氧化动力学曲线, 并采用 XRD 和 SEM/EDAX 等手段对氧化膜中氧化物结构, 及氧化膜中微区成分分布进行了研究。结果表明, 在 850 °C 和 950 °C 氧化初期合金的氧化质量增加较快, 随着氧化时间延长氧化质量增加的速率逐渐降低, 合金的氧化动力学曲线符合抛物线规律。合金在 850 °C 氧化时, 表面氧化膜无剥落, 950 °C 时氧化膜出现少量剥落物。在 950 °C 氧化时合金表面氧化膜由三层组成, 外氧化层为 TiO_2 和 CrTiO_3 , 中间层氧化物为 Cr_2O_3 、 $\text{Ni}(\text{Cr}_2\text{O}_4)$ 和 TiO_2 , 内氧化层氧化物为 Al_2O_3 。

关键词: 镍基合金; 高温氧化; 氧化动力学; 内氧化

1. 引言

镍基合金具有良好的抗高温蠕变和抗高温氧化性能, 被广泛应用于航空、航天以及动力发电等领域, 是制造航空发动机的涡轮盘和叶片等热端部件的关键材料, 提高镍基合金高温抗氧化能力是合金设计的主要目标^[1,2]。但航空发动机热端部件的服役环境苛刻, 长期受高温氧化与热腐蚀的作用。为此镍基合金在高温服役之前需施加抗氧化涂层, 以提高热端部件的抗高温氧化能力, 但其合金基体的抗氧化与抗热腐蚀能力, 已成为影响抗氧化涂层是否有效的一个重要因素。由于镍基合金成分复杂, 其氧化特性随合金化学成分不同而千差万别, 因此有必要考察每一种合金的氧化性能。为提高镍基合金的高温强度, 往往在合金中加入高含量的难熔元素, 如 W, Mo, Nb, Ta 和 Re 等元素, 其中, Mo 是对镍基合金高温强度有益的元素之一, 与 Re 相比具有密度小、成本低的优势, 近年镍基合金为获得良好的高温性能, 都加入 1%- 4% 的 Mo。Al 是镍基合金的主要沉淀强化元素, 是 γ' 相形成元素, 随 Al 含量提高合金中 γ' 相的体积分数增加, 提高了镍基合金的高温力学性能, 同时其 Al 也能改善镍基合金高温抗氧化性能^[3-5]。镍基合金中添加一定含量的 Cr, 在高温氧化期间 Cr 可在合金表面形成化学性质稳定的 Cr_2O_3 保护膜, 能提高合金的抗氧化和耐腐蚀能力, 但合金中 Cr 的含量高于 16.2% 时, 合金中会析出 α -Cr 相, α -Cr 析出相导致合金脆性增加, 降低了合金高温强度^[6,7]。

据此, 为提高镍基合金的抗氧化和耐热腐蚀性能, 本文设计并制备了一种 Cr 的含量为 11% 和 Mo 的含量为 3.9% 的镍基合金。通过对合金在 850 °C 和 950 °C 进行氧化动力学曲线测定及组织形貌观察, 研究该合金的氧化特征及合金中元素在氧化膜中的分布随氧化温度的变化规律, 为耐热耐腐蚀镍基合金的开发与应用提供理论依据。

2. 实验材料及方法

将研制的镍基合金经真空感应熔炼, 制备成锭坯, 其化学成分 (质量分数, wt.%) 为: Al 5.5, Ti 2.6, Co 4.8, Mo 3.9, W 5.0, Cr 11.0, Ni 余量。将合金切割成 10 mm×10 mm×2 mm 的片状样品, 用水磨砂纸机械研磨至 1000 #, 经丙酮超声波清洗并干燥备用。

将样品分别在 850 °C 和 950 °C 保温 1 h、3 h、5 h、8 h、14 h、30 h、54 h、78 h 和 100 h, 进行高温恒温氧化试验, 在恒温氧化试验中, 将样品置于预烧至恒重的瓷舟中, 使其样品与瓷舟壁保持点 (线) 接触。高温氧化试验在自制的管式炉中进行 (控温精度为 ± 1 °C), 氧化结束后, 缓慢的将盛有样品的瓷舟取出, 防止氧化期间形成的氧化物脱落外溢。采用增重法进行氧化动力学曲线测定, 将不同温度氧化不同时间的样品, 在感量为 0.1 mg 的 FA2104A 电子天平中称重, 每个数值选取 3 个样品称重的平均值, 测定合金在氧化期间的质量增量, 并绘制氧化动力曲线。采用 XRD 和 SEM/EDAX 进行样品的微观形貌观察与成分分析, 将氧化后的部分样品进行表面镀镍处理以防止氧化膜脱落, 并对氧化膜截面进行组织形貌观察及元素分布分析。

3. 实验结果与讨论

3.1. 氧化动力学

合金在 850 °C 和 950 °C 的氧化动力学曲线如图 1 所示。在 850 °C 氧化 100 h 的动力学曲线如图 1 中的曲线 1 所示，合金在氧化初期增重速率较小，随着氧化时间延长氧化速率逐渐增加，氧化 100 h 后，合金氧化增重仅为 0.3655 mg/cm²，在氧化期间氧化膜无明显剥落，测定 850 °C 氧化 100 h 合金平均氧化速率为 0.03655 g/(m²·h)。合金在 950 °C 氧化 100 h 的增重动力学曲线如图 1 的曲线 2 所示，可以看出，在氧化初期，合金的氧化速率较大，随氧化时间延长，氧化速率逐渐降低，氧化期间观察到有少量氧化膜剥落。合金在 950 °C 氧化 50 h 后，其氧化增重为 0.2861mg/cm²，而氧化 100 h 后，氧化增重量达 0.67 mg/cm²，950 °C 氧化 100 h 合金平均氧化速率为 0.067 g/(m²·h)。与 850 °C 氧化相比，合金在 950 °C 氧化期间，氧化速率明显提高。根据 HB5258-2000 标准判定，实验合金在 850 °C 和 950 °C 的氧化行为归类于完全抗氧化级。

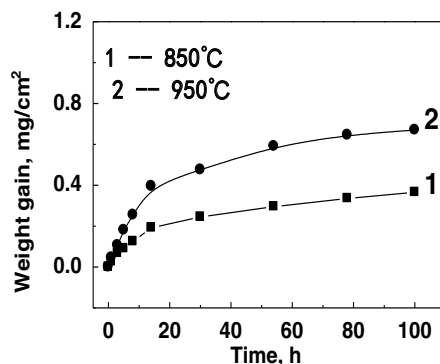


图 1 合金分别在 850 °C 和 950 °C 氧化 100 h 的氧化增重动力学曲线

Fig.1 Kinetics curves of the superalloy oxidized for 100 h at 850 °C and 950 °C

3.2. 氧化膜形貌、组成和成分分析

合金分别在 850 °C 和 950 °C 氧化 100 h 后样品氧化膜的表面形貌和氧化膜横断面的形貌，示于图 2，氧化膜表面部分区域的能谱分析结果见表 1。可以看出，在不同温度氧化 100h 后合金表面的氧化膜形貌明显不同。其中，850 °C 时合金表面生成了颗粒状氧化物，能谱分析表明其成分主要为 Ti、Cr、Ni 和 O 元素；在颗粒状氧化物下为连续的颗粒细小的氧化膜，如图 2(a) 所示，能谱分析表明其成分主要为 Al、Cr、Ni 和 O 元素。950 °C 时合金表面被两种形貌截然不同的氧化物所覆盖如图 2(c) 所示，照片的上部是由大量颗粒状氧化物组成的连续氧化膜物，能谱分析表明其成分主要为 Ti、Cr、Ni 和 O 元素；照片的左下部合金氧化膜物由大量尺寸相对细小的颗粒状氧化物组成，能谱分析表明其成分主要为 Al、Cr、Ni 和 O 元素。

合金在 850 °C 氧化 100 h 后样品氧化膜的横断面剖面形貌如图 2(b) 所示。照片的上部为镀镍层，镀镍层与合金基体间为氧化膜；可见氧化膜的厚度不均，较薄处尺寸约为 1 μm，较厚处约为 4 μm，与 850 °C 氧化 100 h 后合金表面的氧化膜形貌比较认为，氧化膜较薄处为连续的颗粒细小的氧化膜（如图 2(a) 中箭头所示），氧化膜较厚处为氧化膜表面大颗粒团聚区域。其中，在氧化膜较厚处，即大颗粒团聚区域下方发生了明显的内氧化，内氧化层厚度约为 5 μm，层中的内氧化物由表面向内以条状形态垂直生长。

合金在 950 °C 氧化 100 h 后样品氧化膜的横断面形貌示如图 2(d) 所示，图 3 为合金在 950 °C 氧化 100 h 后氧化膜的横断面形貌和元素成分分布。950 °C 氧化 100 h 后样品氧化膜可分为三层，与 850 °C 时相比氧化膜截面形貌明显不同。由图 2(d) 可见，上部为镀镍层，近镀镍层区域颜色较黑为外氧化层，厚度均匀尺寸约为 1-2 μm （标注为层 1，如图 3(a) 所示），富含 Ti、Cr 和 O（如图 3(d) 和 3(e) 所示），其氧化物为 TiO_2 和 CrTiO_3 ；在外氧化层下方颜色发暗处为连续的中间层（标注为层 2，如图 3(a) 所示），厚度约为 4~5 μm ，富含 Cr、O 及少量的 Ti 和 Ni（如图 3(c)、3(d)、3(e) 和 3(f) 所示），其氧化物为 Cr_2O_3 、 $\text{Ni}(\text{Cr}_2\text{O}_4)$ 和 TiO_2 ；中间层下方合金基体的内部为 Al_2O_3 内氧化层（标注为层 3，如图 3(a) 所示），厚度约为 16 μm ，层中的 Al_2O_3 内氧化物由表面向内以条状形态垂直生长，与 850 °C 时内氧化物的生长形貌一致，但 950 °C 时 Al_2O_3 内氧化物较 850 °C 时尺寸明显增大。

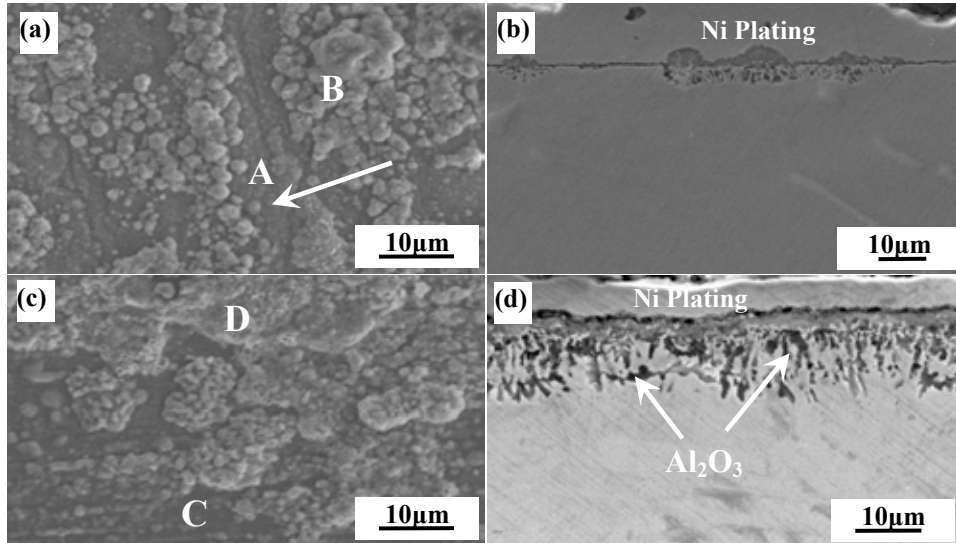


图 2 合金在 850 °C 和 950 °C 氧化 100 h 后氧化膜的表面形貌和横断面形貌

Fig.2 Morphologies on the cross-section and surface morphology of the alloy oxidized for 100 h at 850 °C, surface, (b) at 850 °C, cross-section; (c) at 950 °C, surface, (d) at 950 °C, cross-section

表 1 元素在合金中不同区域的浓度分布

Table1 Concentration distribution of the elements in the different regions of the alloy

Temp., /°C	Area	Content of elements (Wt.%)							
		Al	Cr	Ti	W	Mo	Co	Ni	O
850	A	28.55	8.29	1.59	3.27	2.83	3.48	27.24	24.74
	B	3.21	29.27	22.36	2.28	0.71	2.23	9.20	30.74
950	C	28.60	16.32	4.36	2.86	2.26	1.40	14.96	29.34
	D	2.15	30.69	9.60	1.52	0.21	6.72	24.27	24.83

结合 XRD、表面元素分析和氧化膜横断面元素分析结果可知。合金在 850 °C 和 950 °C 氧化

100h 后, 合金表面氧化物主要由 Cr_2O_3 , Al_2O_3 , $\text{Ni}(\text{Cr}_2\text{O}_4)$, TiO_2 和 AlWO_4 , 随着氧化温度的升高这些复合氧化物特征峰的强度和数量都相应的增加。在 950°C 检测出 NiAl_2O_4 和 Cr_2WO_6 特征峰。

3.3. 讨论

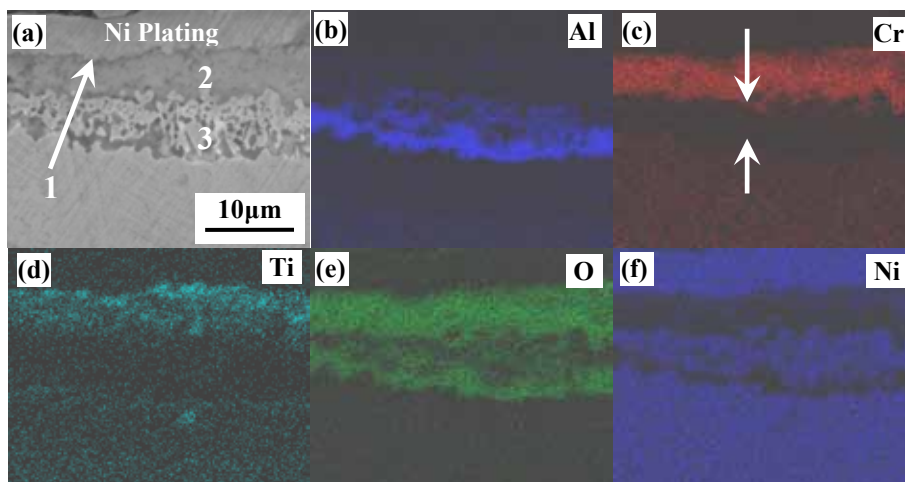


图 3 在 950°C 氧化 100 h 后样品横断面氧化物的形貌及成分分布

Fig.3 Morphology and content distribution after the specimen oxidized for 100 h at 900°C

合金中 Al 的含量为 5.5%, 低于 Cr 的含量 11%, 合金中含有 2.6% 的 Ti; 在相同温度下合金中 Al 发生氧化反应的热力学活性最高, Cr 次之, Ti 最低。Ni-Cr-Al 多元合金的氧化过程既受热力学因素影响, 也受动力学因素控制^[8]。根据多元合金选择性氧化的规律, 氧化初期合金主要是 Cr 的氧化, 同时 Cr 易沿合金晶界发生短路扩散, 故合金表面生成的 Cr_2O_3 氧化膜主要集中在合金表面晶界处, 并以此为基础随氧化时间的延长向合金表面侧向生长, 动力学曲线表现为氧化初期 850°C 和 950°C 的氧化动力学质量增重快。随着氧化时间的延长, 由于合金中 Cr 的含量低于 15%, 且 Cr 沿晶界扩散速率较合金中其它元素快, 在合金的氧化膜下方形成 Cr 的贫化区 (图 3(c) 中箭头标注处), 导致合金表面 Cr 的浓度随氧化时间的延长而下降, 故在合金表面不能形成单一连续的 Cr_2O_3 氧化膜。依据热力学活性的高低合金表面未被 Cr_2O_3 覆盖的区域, Al 发生选择性氧化, 生成 Al_2O_3 , 合金表面形成以 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 为主的混合化膜, 且 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 两着在合金表面交替生成, 形成形貌明显不同的两种氧化膜形貌 (如图 2(a)和(c)所示), 其中图 2(a)和(c)中标注的 B 及 D 区域为以 Cr_2O_3 为主的氧化膜, 图 2(a)和(c)中标注的 A 及 B 区域为以 Al_2O_3 为主的氧化膜, 此时动力学曲线表现为质量增重依然较快。 850°C 和 950°C 氧化 100 h 后, Ti 在 Cr_2O_3 氧化膜中的含量高于合金中其它元素, 且高于 Ti 在 Al_2O_3 氧化膜中的含量 (见表 1 所示), 据此认为 Ti 在 Cr_2O_3 氧化膜中的扩散速率大于合金中其它元素, Ti 迁移至 Cr_2O_3 氧化膜表面, 发生氧化反应生成疏松的 TiO_2 颗粒。随着氧化温度增加和氧化时间的延长, Cr_2O_3 与被其包围的 $(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}$ 、 TiO_2 和 Al_2O_3 颗粒间发生固相反应, 生成 $\text{Ni}(\text{Cr}_2\text{O}_4)$ 、 NiMoO_4 、 NiAl_2O_4 和 CrTiO_3 等复合氧化物, 导致合金氧化质量增重进一步增大, 其中 900°C 增重速率与 850°C 相比明显增大, 合金的氧化行为对温度具有明显的敏感性。合金表面复合氧化物的形成, 阻碍了空气中 O 向合金内部的扩散, 提高了合金的抗氧化性能, 故合金氧化 8h 后氧化增重趋于平缓。由于合金表面的氧化膜与合金基体间及氧化膜中各氧化物间的膨胀系数存在差异, 随着氧化时间的延长, 氧化膜厚度的增加, 氧化膜中的生长应力亦随之增大^[9]。当氧化膜厚度增至一定尺寸后, 氧化膜开裂、并脱落, 特别是

Al_2O_3 膜与基体之间有较低的附着力, 易于脱落, 裸露的合金基体继续氧化, 开裂和脱落处为 O 原子向基体中的扩散提供通道^[10], 并加速 O 向基体内的扩散。当 Al, Cr 和 Ti 由合金内向外扩散, O 由外向内扩散, Ti 与 O 亲和力较 Al 和 Cr 与 O 亲和力低, 因而在扩散过程中氧化膜中仅可能发生 Al 和 Cr 的氧化。

Al_2O_3 、 Cr_2O_3 氧化物的自由能分别为 $\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 - RT \ln P_{\text{O}_2}$ 和 $\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^0 - RT \ln P_{\text{O}_2}$, 式中 $\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0$, $\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^0$ 分别为 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 的标准自由能变化值, P_{O_2} 为氧压^[11]。虽然在同一温度下 $\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 < \Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^0$, 但在合金基体中距离外氧化膜较近处 P_{O_2} 足够大, $RT \ln p_{\text{O}_2}$ 起主导作用导致 $\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3} > \Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$, 使 Cr 发生选择性氧化, 生成 Cr_2O_3 导致氧化膜中间层增厚 (如图 3(a)所示)。随着 O 不断向基体内部扩散, 一方面由于 Cr 氧化形成氧化膜, 导致合金内 Cr 的浓度降低形成 Cr 的贫化区, 从动力学角度分析次区域不利于 Cr 氧化; 另一方面, 随向合金内部深度增加 P_{O_2} 逐渐降低, 使 $\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0$ 和 $\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^0$ 的作用大于 $RT \ln P_{\text{O}_2}$, 导致 $\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3} > \Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, 使 Al 原子发生选择性氧化。当 $\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 = RT \ln P_{\text{O}_2}$, 即 $\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0$ 时, 内氧化结束, 内氧化层得深度达到最大, 因而合金中的内氧化物为 Al_2O_3 为主 (如图 3(b)和(e)所示)。950℃时合金中 O 和 Al 的互扩散速率大于 850℃, 故合金中 Al_2O_3 内氧化层深度较 850℃增加近两倍。 Al_2O_3 内氧化物的尺寸由氧化物形核和颗粒长大的速率所决定, 950℃时 Al_2O_3 内氧化物长大速率大于形核速率, 且大于 850℃时 Al_2O_3 内氧化物长大速率, 故 950℃时 Al_2O_3 内氧化物的尺寸较大, 而 850℃时的 Al_2O_3 内氧化物尺寸较小且较密集。

4. 结论

1. 合金在 850℃和 950℃属完全抗氧化级, 氧化动力学曲线遵循抛物线规律, 850℃氧化膜无剥落, 950℃有少量氧化膜剥落。
2. 合金氧化时发生了外氧化和内氧化, 且 950℃氧化膜明显分为三层, 外氧化层为 TiO_2 和 CrTiO_3 , 中间层氧化物为 Cr_2O_3 、 $\text{Ni}(\text{Cr}_2\text{O}_4)$ 和 TiO_2 , 内氧化层氧化物为 Al_2O_3 。

References

- [1] Ren X, Wang FH, Wang X. High-temperature oxidation and hot corrosion behaviours of the NiCr-CrAl coating on a nickel-based superalloy. *Surf Coat Technol* 2005; **198**: 425-426
- [2] Huang L, Sun XF, Guan HR, Hu ZQ. Oxidation behaviour of a single-crystal Ni-base superalloy in air at 900, 1000 and 1100℃. *Tribology Lett* 2006; **23(1)**: 15-16
- [3] Liu LR, Jin T, Sun XF, Guan HR, Hu ZQ. Effect of Al, Ti and Ta contents on the microstructure in Ni-base single crystal superalloy during aging. *Rare Met Mater Eng* 2008; **37(7)**: 1253-1254
- [4] Sun YJ, Kang JG, Gong SK. Effects of AlTi and Ta on microstructure and properties of Ni-based single crystal superalloy. *Special Cast Nonfer Alloys* 2008; **28(9)**: 660-661
- [5] Young SP, Darryl PB. Composition dependence of the kinetics and mechanisms of thermal oxidation of titanium-tantalum alloys. *Oxid Met* 1999; **51(5/6)**: 386-387
- [6] Dong JRn, Xie XS. α -Cr precipitation behaviour and its effect on high Cr-containing superalloys. *Acta Metall Sinica* 2005; **41(11)**: 116-117
- [7] Zheng L. The effects of Tantalum and Ruthenium on the microstructures and properties of low Chromium and high Tungsten content cast Nickel-base superalloys. Xian: *Xian University of Technology* 2004:39-40.
- [8] Li WY, Liu HF, Zhao SQ. Oxidation behaviour of a new Ni-based superalloy at 950℃. *Trans Mater Treat* 2008; **29(30)**:28-29
- [9] Yang SW, Wang JY, Sun J Yang HJ, Wu XF. High temperature oxidation of the DZ4 directionally-solidified superalloy. *J*

Harbin Eng Univ 2008; **29(1)**: 96-97

- [10] Du HQ, Tian SG, Yu XF, Lu XD, Wang QQ. Influences of NiCoCrAlSi coating on high temperature oxidation characteristic of single crystal nickel-base superalloy. *Rare Met Mater Eng* 2008; **37(9)**: 1555-1556
- [11] Li MS. High temperature oxidation of metals. Beijing: Metallurgy Industry Press 2001: 164-165